

Научные статьи

УДК 553.31

**ФОРМА НАХОЖДЕНИЯ ТАЛЛИЯ В ПРОДУКТАХ ПЕРЕРАБОТКИ  
ЖЕЛЕЗОМАНГАНЦЕВЫХ КОРОК МАГЕЛЛАНОВЫХ ГОР (ТИХИЙ ОКЕАН)**

© 2004 И. Г. Луговская, В. Т. Дубинчук, Е. Г. Ожогина, Н. В. Петрова

*Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М.Федоровского (ВИМС)  
119017 Москва, пер. Старомонетный 31; тел. (095) 950-35-12, факс (095)951-50-43, e-mail: vims@df.ru*

При создании технологии переработки кобальтоносных железоманганцевых корок Тихого океана получены твердые отходы, содержащие соединения таллия. Методами аналитической электронной микроскопии установлено, что таллий присутствует в основном в виде самостоятельных минеральных фаз, а также может изоморфно входить в состав породообразующих минералов.

Форма нахождения таллия и характер его распределения в продуктах переработки корок имеет важное значение для обеспечения экологической безопасности промышленной переработки этого вида сырья.

Месторождения железоманганцевых руд Мирового океана представляют практический интерес с точки зрения расширения отечественной минерально-сырьевой базы. По утилитарной значимости полезных компонентов, условиям залегания и технологии переработки среди океанических железоманганцевых образований выделяется четыре природных типа, три из которых являются марганцевыми с содержанием марганца от 13.1% до 46.9% (Задорнов и др., 1999). Особый интерес представляют железоманганцевые руды, содержащие в значительном количестве цветные металлы, к которым относятся кобальт-марганцевые и никель-медь-марганец-кобальтовые образования.

Промышленная переработка железоманганцевых руд Мирового океана в России в настоящее время практически не ведется. Тем не менее, разработкой высокоэффективных технологий переработки этого вида сырья занимаются весьма интенсивно. В последние годы Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского (ВИМС) ведет работы по созданию технологических схем

передела кобальтоносных железоманганцевых корок, отобранных в 2001-2002 гг. на гайотах центрального звена Магеллановых гор во время рейсов НИС «Геленджик» № 6-00 и №6-01 (капитаны Н.П. Очередник и Ю.А. Шикера, начальники рейсов Д.Д. Туголесов и Б.Л. Широкожухов, главный геолог М.Е. Мельников).

При создании технологии переработки кобальтоносных железоманганцевых корковых образований были получены твердые отходы, содержащие до 130 г/т таллия. Для эффективной утилизации таких отходов, являющихся высокотоксичными, необходимо иметь полную информацию о формах нахождения таллия и их взаимоотношении с главными рудными и нерудными фазами в продуктах переработки. При этом, немаловажное значение имеют сведения о таллийсодержащих фазах и характере их распределения в исходных железоманганцевых корках.

Таллий, являясь аналогом свинца, по токсичности относится к веществам I класса опасности. Геохимия таллия в океане в целом изучена недостаточно.

В морской воде концентрация таллия составляет 12-13 мг/л и практически не меняется с глубиной (Bruland, 1983; Nozaki, 1992). В.С. Савенко (2001) предположил, что равномерное распределение растворенного таллия в толще морской воды обусловлено его присутствием в форме одновалентного иона  $Tl^+$ , имеющего сходные химические и геохимические свойства с ионом  $K^+$  - одним из главных компонентов солевого состава морской воды.

В глубоководных осадках Мирового океана, по данным А.П. Лисицына (1978), содержится 0.28 г/т таллия. В осадках Тихого океана его содержание составляет 1.8 г/т. По величине коэффициента концентрации (от 24.1 до 200, средний 72.8) таллий превосходит все остальные элементы (молибден, никель, марганец, кобальт), накапливающиеся в конкрециях, для которых значение этого коэффициента варьирует от 29 до 40 (Волков, Соколова, 1984).

Изучение форм нахождения таллия в конкрециях ранее проводилось методами селективного растворения, которые оказались недостаточно эффективными. Г.Н. Батуриным (1986) на основании литературных данных показано, что различными растворителями из конкреций можно извлечь от 24% до 89% таллия. Так, низкотемпературная обработка конкреций сернистым газом позволяет извлекать из них в среднем 45%  $Tl$ , а высокотемпературная – до 70%  $Tl$ , что, вероятно, связано с разницей в степени перехода таллия из трехвалентного состояния в одновалентное – из оксида ( $Tl_2O_3$ ) в сульфат ( $Tl_2SO_4$ ).

Экспериментальными работами И.И. Волкова и Е.Г. Соколовой (1984) установлено, что около 40% таллия в конкрециях присутствует в сорбированной форме ( $Tl^+$ ), остальная часть ( $Tl^+$  и  $Tl^{3+}$ ) входит в состав оксидов железа и марганца. О связи таллия с марганцем свидетельствует их корреляция в конкрециях Тихого океана; средний коэффициент корреляции между содержанием таллия и отношением  $Mn/Fe$  равен 0,78. Накопление таллия в конкрециях,

вероятно, связано с окислением  $Tl^+$  в морской воде до труднорастворимого оксида  $Tl_2O_3$  в присутствии диоксида марганца, который является сильным окислителем.

Исследованию подвергались пять проб: МК-1, МК-2, МК-3, МК-4 и МК-С. Минералогическими исследованиями установлено, что проба МК-4 в значительной степени отличается от проб МК-1 и МК-2, формирующих пробу МК-С.

Пробы МК-1 и МК-2, МК-3 представлены рыхлым материалом, образовавшимся при разрушении железомарганцевых корок, в котором в переменном количестве присутствуют плотные обломки непосредственно корок и вмещающих пород разного размера и формы. В пробе МК-4, наряду с фрагментами железомарганцевых корок, в значительном количестве встречаются железомарганцевые конкреции, имеющие разное строение, их обломки, а также обломки вмещающих пород. Присутствие обломков базальта, а, следовательно, и породообразующих минералов пироксена и плагиоклаза, обуславливает более высокое содержание в ней породообразующих компонентов ( $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $K_2O$ ).

Проба МК-С отличается от пробы МК-4 количеством главных рудных минералов (вернадита и гетита). В пробе МК-4 их значительно меньше. Следует также отметить, что в этой пробе из гидроксидов марганца преобладает более простой по составу пирохроит в отличие от асболана, доминирующего в пробе МК-С.

По содержанию таллия более богатыми являются пробы МК-С и МК-3 – 140 и 120 г/т  $Tl$ , соответственно. Проба МК-4 содержит – 81 г/т  $Tl$ . Учитывая, что проба МК-3 при выщелачивании ведет себя аналогично пробе МК-С, показатели, характеризующие распределение таллия по продуктам передела при серноокислотном выщелачивании в оптимальных условиях (представленные в табл.1), приведены для проб МК-С и МК-4, отличающихся по вещественному составу.

**Таблица 1.** Распределение таллия по продуктам технологического передела для проб МК-С и МК-4

Индекс пробы	МК-С	МК-4
Содержание $Tl$ в исходной пробе, мас. %	0.014	0.0081
Содержание в кеке, мас. %	0.013	0.0033
Осталось в кеке, %	55.30	24.90
Перешло в раствор, %	44.70	75.10

Экспериментальные исследования показали различное поведение таллия при выщелачивании проб. Так, для пробы МК-4 основная масса Тl (~ 75%) переходит в сернокислый раствор, а при выщелачивании пробы МК-С в раствор переходит только ~ 45% таллия, что полностью подтверждается данными электронно-микроскопических исследований.

Исследования продуктов выщелачивания проводились методами аналитической электронной микроскопии, основными методами которой являются просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), растровая электронная микроскопия (РЭМ), электронная микроскопия - рентгеновский микроанализ, которые взаимно дополняют друг друга.

Электронно-микроскопические исследования показали присутствие в кеках минералов группы шпинели кристаллической формы, на которых отмечаются тончайшие пленки и прилипшие мелкие частицы. Судя по энергодисперсионному спектру, основными элементами, образующими пленки, являются железо и сера, т.е., по-видимому, она представлена сульфатом железа. Присутствие платины, стронция, иттрия, таллия и хлора, вероятно, обусловлено наличием собственных тонкодисперсных фаз этих элементов.

На рис. 1,а показана крупная частица, представляющая собой плотный агрегат зерен. В спектре с этого агрегата основными элементами являются железо, марганец и титан (рис. 1,б,в). Детализация спектра в области энергий 1.2-3 эВ позволила установить присутствие ряда элементов: молибден и сера, таллий, хлор, платина, железо, стронций, фосфор и кальций. Вероятно, это - минерал группы шпинели с прилипшими к нему мелкими частицами. Часть этих элементов изоморфно входит в структуру шпинели, остальные - характеризуют прилипшие частицы.

При исследовании кека в просвечивающем электронном микроскопе были установлены основные минеральные фазы: минералы группы шпинели, гематит, кварц, слоистые алюмосиликаты, полевой шпат, рутил, сульфаты кальция и железа, имеющие разный размер и степень окристаллизованности. Преобладающими в кеке являются минералы группы шпинели, которые могут концентрировать в себе целый ряд микроэлементов: титан, хром, медь, платину, золото и др. Таллий в качестве изоморфной примеси может накапливаться в пороодообра-

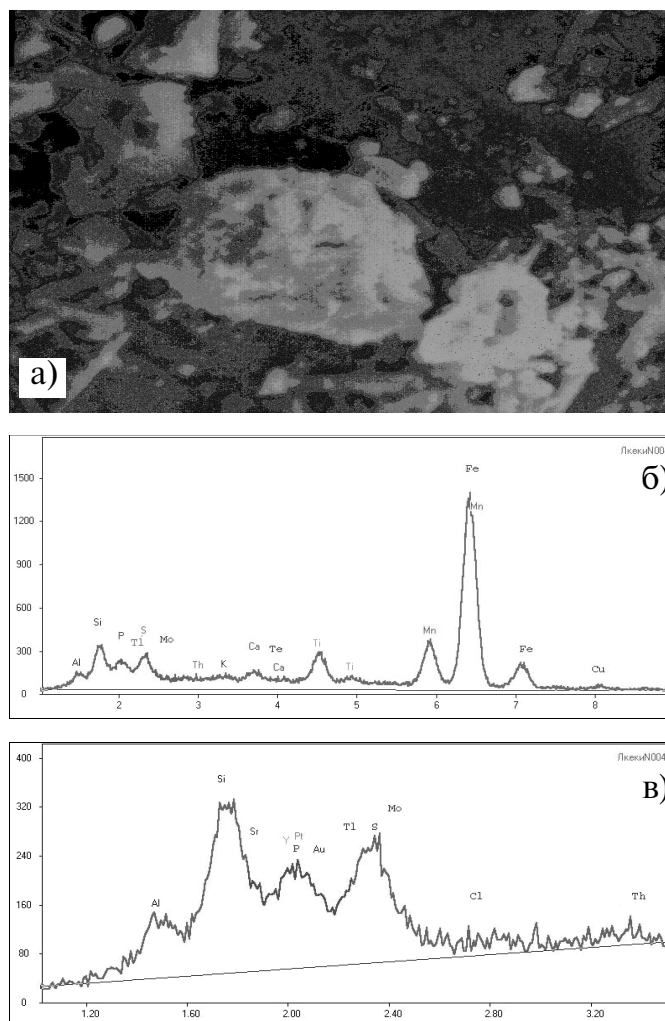


Рис. 1. а - олиминеральный марганцевый агрегат (ув. 2500); б, в - энергодисперсионные спектры.

зующих минералах — полевым шпате и слоистых алюмосиликатах, формировать собственные фазы, а также быть сорбционно- связанным с минеральными и техногенными фазами кека.

Методом ПЭМ выявлена частица (рис. 2), первоначально представляющая собой гелеобразный сгусток вещества, который давал микродифракционную картину галита с несколько завышенными параметрами элементарной ячейки. При прогреве, в электронном микроскопе наблюдалось образование из геля фазы в виде кристаллов кубической формы и мелких раздробленных зерен без правильной кристаллографической огранки. Кубические кристаллы методом микродифракции идентифицировались как  $Tl_2O_3$ . Микродифракционные картины этой фазы и галита приведены на рис. 2.

Таким образом, выявлен ряд микрофаз различного состава и разной степени раскристаллизации, в том числе таллийсодержащих.

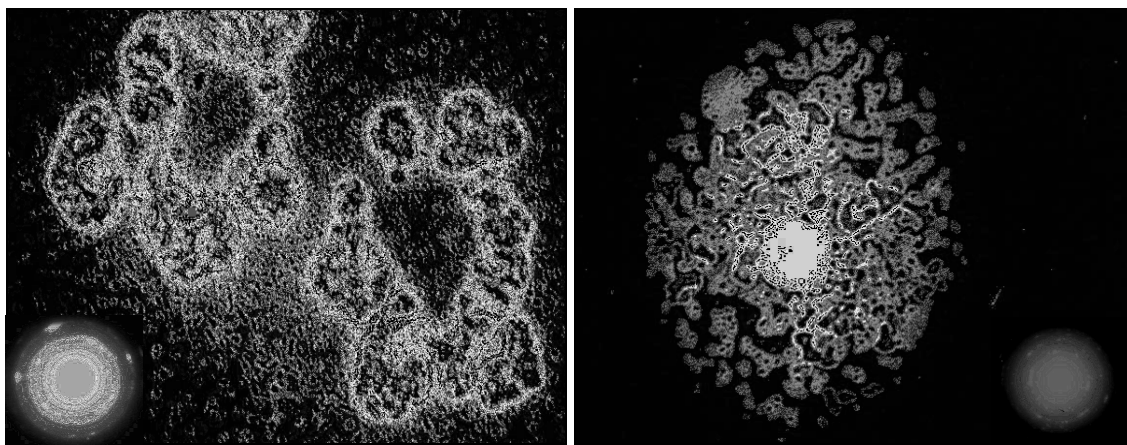


Рис. 2. Гелеобразный сгусток вещества, дающий микрофракционные картины  $Tl_2O_3$  и галлита.

Следует отметить, что некоторые фазы сформированы и, возможно, сконцентрированы в виде гелей и новообразований в процессе технологического передела железомарганцевых корок.

Проведенные исследования, которые, несомненно, требуют дальнейшего продолжения, позволяют предположить, что в пробе МК-4 таллий в большей степени по сравнению с пробой МК-С и МК-3 связан с фазами сульфидов, оксидов, арсенидов Fe, Ni, Cu, Co.

Содержания таллия в растворах и кеках после сернокислотного выщелачивания исходных проб МК-С и МК-4 представлены в табл. 2, из которой следует, что содержание высокотоксичного таллия как в растворах, так и в кеках, полученных после проведения процесса сернокислотного выщелачивания, значительно превышает значения ПДК (0.0001 мг/л для водных источников и 0.004 мг/м<sup>3</sup> для атмосферы).

В заключении следует отметить, что проблема накопления таллия, как и других токсичных элементов, в продуктах передела железомарганцевых руд океана является актуальной

для обеспечения экологической безопасности промышленной переработки этого вида сырья. Поэтому уже сейчас необходимо рассмотреть возможность переработки железомарганцевых океанических образований с целью утилизации токсичных компонентов во избежание их накопления в виде отходов при производстве полезных компонентов.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ВИМС им. Н.М.Федоровского С.И. Ануфриевой и Е.Г. Лихникевич за помощь в проведении исследований и обсуждение полученных результатов.

#### Список литературы

- Батурин Г.Н.* Геохимия железо-марганцевых конкреций океана – М.: Наука, 1986. 328 с.  
*Волков И.И., Соколова Е.Г.* Таллий в железомарганцевых конкрециях океана // Геология океанов и морей: Тез. Докладов 6-ой Всесоюзн. Школы морской геологии. М.: ИОАН СССР, 1984. Т. 3. С. 33-35

Таблица 2. Содержание таллия в продуктах технологического передела

Индекс пробы	МК-С	МК-4
Условия выщелачивания:		
Реагент	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Температура, °С	18-20	18-20
Продолжительность, ч		
Ж:Т	2	2
	5; 10	5; 10
Содержание в кеке, мг/кг	0.1299	0.0330
Содержание в растворе, мг/л		
Ж:Т=5	12.52	12.16
Ж:Т=10	6.26	6.08

*Лисицын А.П.* Процессы океанской седиментации. М.: Наука, 1978. 392 с.

*Савенко В.С.* Физико-химическое состояние таллия (I) и таллия (III) в морской воде // Геохимия. 2001. № 1. С. 95-98.

*Bruland K.W.* Trace elements in seawater // Chemical Oceanography. V.8. London: Acad. Press., 1983. P. 157-220.

*Nazaki Y.* Trace elements in seawater : their mean concentration and North Pacific profiles // Geochemistry (Japan). 1992. V. 26. P. 25-39.

### **Thallium Presence in the Processing Products of Magellan Mountains Ferromanganese Crusts (Pacific Ocean)**

**I. G. Lugovskaya, V. T. Dubinchuk, E. G. Ozhogina, N. V. Petrova**

*All-Russian scientific research institute of mineral resources named after N.M. Fedorovsky  
119017 Moscow, Staromonetny per., 31;  
tel. (095) 950-35-12, fax (095) 951-50-43, e-mail: vims@df.ru*

At creation of technology of Cobalt-bearing ferromanganese crusts (Pacific ocean) processing are received the firm waste products containing Thallium. By analytical electronic microscopy was determined that thallium presence mainly as an independent mineral phases, but also can be an isomorphic impurity in the rock-bearing minerals.

The form of thallium presence and its distribution in the processing products of crusts are very important for ecological safety maintenance of this kind of raw material industrial processing.